

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/24769
C07D 231/44, 403/04, 231/38, A01N 43/56, C07D 231/18		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1998 (11.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP97/06503	(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	21. November 1997 (21.11.97)	
(30) Prioritätsdaten: 196 50 197.0 4. Dezember 1996 (04.12.96) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ALIG, Bernd [DE/DE]; Im Rothsiefen 7, D-53639 Königswinter (DE). BERTSCH, Achim [DE/DE]; Paulinenhofstrasse 12, D-51061 Köln (DE). BIELEFELDT, Dietmar [DE/DE]; Beuthener Strasse 13, D-40883 Ratingen (DE). LUI, Norbert [DE/DE]; Roggendorfstrasse 55, D-51061 Köln (DE). MARHOLD, Albrecht [DE/DE]; Carl-Duisberg-Strasse 329, D-51373 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Naheweg 19, D-40699 Erkrath (DE). MENCKE, Norbert [DE/DE]; Grunder Mühle 2, D-51381 Leverkusen (DE).	<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: 3-THiocarbamoylpyrazole derivatives as pesticides

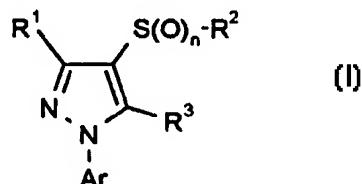
(54) Bezeichnung: 3-THiocarbamoylpyrazol-Derivate als Pestiziden

(57) Abstract

This invention concerns new 3-thiocarbamoylpyrazole derivatives of formula (I) which Ar stands for substituted phenyl or pyridyl, R¹ stands for H₂N-CS- and R² and R³ have the meaning given in the description, several processes for their production, and their use as pesticides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (I), in welcher Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, R¹ für H₂N-CS- steht und R² und R³ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

3-THIOCARBAMOYL PYRAZOL-DERIVATE ALS PESTIZIDEN

Die Erfndung betrifft neue 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

5

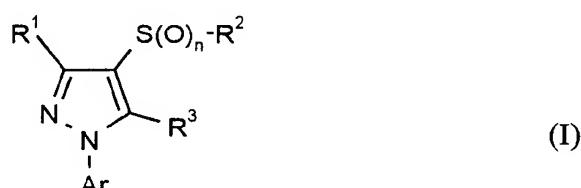
Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte 1-Arylpyrazole, wie beispielsweise 5-Amino-1-[2,6-dichlor-4-(trifluormethyl)-phenyl]-3-cyano-4-[(trifluormethyl)-sulfiny]-1H-pyrazol eine gute Wirksamkeit gegen Schädlinge besitzen (vgl. z.B. EP-A 295 117 und EP-A 352 944).

10

Weiterhin sind zahlreiche substituierte 1-Arylpyrazole beschrieben, die zur Bekämpfung von Schädlingen eingesetzt werden können (vgl. z.B. EP-A 201 852, EP-A 418 016 oder EP-A 0 659 745).

15

Die Wirkhöhe bzw. Wirkungsdauer der vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

20
Es wurden nun neue 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) gefunden,

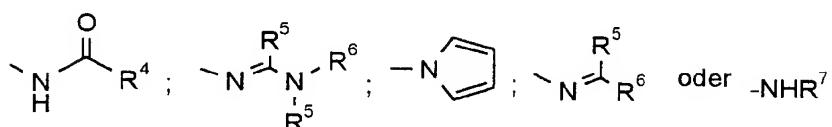
in welcher

25 R¹ für H₂N-CS- steht,

R² für Halogenalkyl, Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl steht,

2

R³ für Wasserstoff, Amino oder für eine der folgenden Gruppierungen steht:



5

wobei

R⁴ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

10 R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R⁶ für Wasserstoff, Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, und

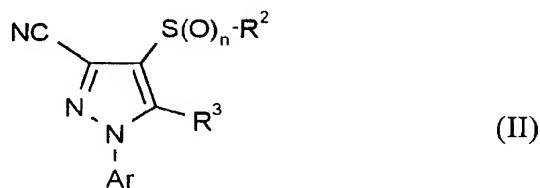
15 R⁷ für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Halogenalkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht;

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht und

20 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (I) erhält, wenn man

25 a) 3-Cyanopyrazol-Derivate der Formel (II)



in welcher

Ar, R², R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

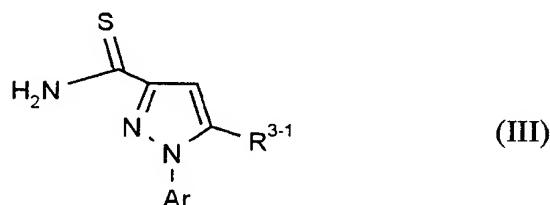
5

mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;

oder

10

b) 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (III)



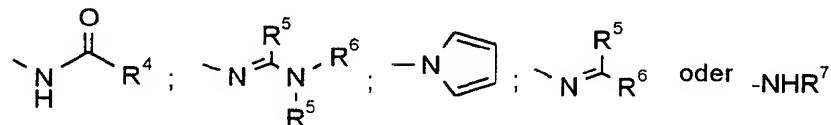
in welcher

15

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

R³⁻¹ für eine der folgenden Gruppierungen steht:

20



wobei

R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,

25

mit Sulfenylhalogeniden der Formel (IV)

Hal-S-R² (IV)

in welcher

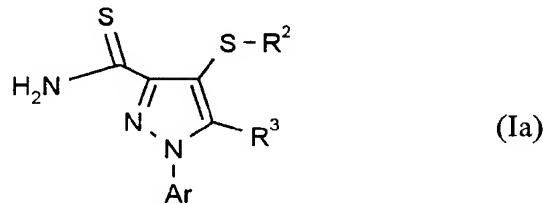
5 R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;

oder

15 c) die gemäß den Verfahren (a) oder (b) erhältlichen 2-Thiocarbamoylpyrazol-
Derivate der Formel (Ia)



in welcher

20 Ar, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

25 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der
Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur

Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

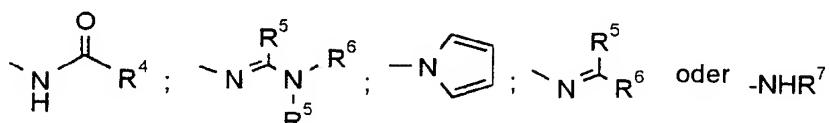
5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert.

10 R^1 steht für H_2N-CS- .

R^2 steht bevorzugt für (C_1-C_6)-Halogenalkyl mit 1 bis 12 Halogenatomen; (C_2-C_6)-Halogenalkenyl mit 1 bis 8 Halogenatomen oder (C_2-C_6)-Halogenalkinyl mit 1 bis 6 Halogenatomen.

15 R^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Amino oder für eine der folgenden Gruppierungen:



20 wobei

25 R^4 für (C_1-C_6)-Alkyl, (C_1-C_6)-Halogenalkyl mit 1 bis 3 Halogenatomen, (C_1-C_6)-Alkoxy-(C_1-C_6)-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Cyano, Nitro, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

30 R^5 für Wasserstoff oder (C_1-C_6)-Alkyl steht,

5 R⁶ für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen oder Hydroxy substituiertes Phenyl oder für durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Pyridyl steht und

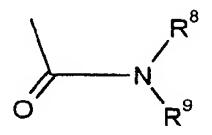
10

R⁷ für (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkinyl, Formyl, (C₁-C₆)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₆)-Halogenalkylcarbonyl mit 1 bis 6 Halogenatomen oder (C₁-C₆)-Alcoxycarbonyl steht.

15

Ar steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Halogen(C₁-C₆)alkyl, Halogen(C₁-C₆)alkylthio, Halogen(C₁-C₆)alkoxy, (C₁-C₆)Alkoxy, Hydrazino, (C₁-C₆)-Dialkylhydrazino, Amino, (C₁-C₆)Alkylamino, Di(C₁-C₆)alkylamino, (C₁-C₆)Alkylimino, Cyano, (C₁-C₆)Alkylthio oder die Gruppierung

20



worin

25

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl stehen,

substituiertes Phenyl oder Pyridyl.

30

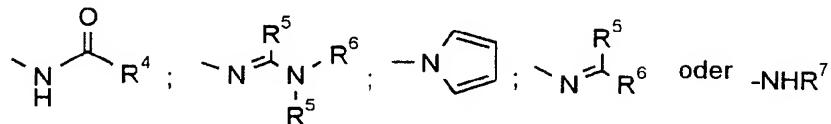
n steht bevorzugt für eine Zahl 0, 1 oder 2.

R¹ steht für H₂N-CS-.

R² steht besonders bevorzugt für (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder
5 verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, (C₂-C₄)-
Halogenalkenyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus
der Reihe Fluor, Chlor und Brom oder (C₂-C₄)-Halogenalkinyl mit 1 bis 5
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und
Brom.

10

R³ steht besonders bevorzugt Wasserstoff, Amino oder für eine der folgenden
Gruppierungen:



15

wobei

R⁴ für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl mit 1-3 Halogenatomen, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach
20 gleich oder verschieden durch Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy
oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes Phenyl steht,

25 R⁵ für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl steht,

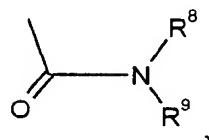
30 R⁶ für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach oder
zweifach, gleich oder verschieden durch Hydroxy, Cyano, Nitro,
Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-
Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 3

Halogenatomen substituiertes Phenyl, insbesondere für 4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl steht und

5 R⁷ für (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Formyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl-carbonyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor oder Brom oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl steht.

10 Ar steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, Methoxy, Hydrazino, Dimethylhydrazino, Amino, Methylamino, Dimethylamino, Iminomethyl, Cyano, Methylthio oder die Gruppierung

15



worin

20 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl stehen,

substituiertes Phenyl oder Pyridyl .

25 n steht besonders bevorzugt für eine Zahl 0, 1 oder 2.

R¹ steht für H₂N-CS-.

30 R² steht ganz besonders bevorzugt für einen der Reste:

-CF₃, -CHF₂
-CF₂-CH₃, -CF₃-CHF₂, -CF₂-CHFCl,
-CH₂-CF₃, -CH₂-CF₂Cl,
-CH₂-CF₂-CHF₂,
-CF₂-CFCl-CF₃,
-C(Cl)(CF₃)-CF₂Cl, -C(Cl)(CF₃)-CHCl-CF₃,
-C(CF₃)=CCl₂

R³ steht ganz besonders bevorzugt Wasserstoff, Amino oder eine der Gruppierungen:

- NH-CO-CH₃, -NH-CO-C₂H₅,
- N=CH-NH₂, -N=C(CH₃)-NH₂,
- N=CH-N(CH₃)₂, -N=C(CH₃)-N(CH₃)₂,
- $-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$,
- $-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)-$,
- NHC₂H₅ oder -NH-CH₂-CH=CH₂.

Ar steht ganz besonders bevorzugt für

20 (1) zweifach oder dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei in der 2-Position Fluor oder Chlor, in der 4-Position Trifluormethyl und in der 6-Position Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Hydrazino stehen; oder

25 (2) einen 2-Pyridyl-Rest, welcher in der 4-Position durch Trifluormethyl und in der 6-Position durch Fluor oder Chlor substituiert ist.

30

10

Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

5

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

10

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

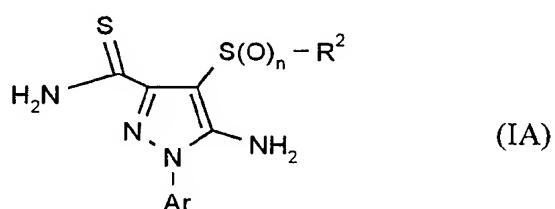
15

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20

In den oben und nachstehend aufgeführten Restedefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl oder Alkenyl - auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie Alkoxy oder Alylthio - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IA)



25

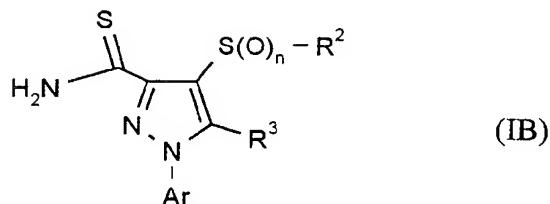
in welcher

Ar, R² und n die oben genannte Bedeutung haben.

II

Beispiele für die neuen 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate sind in den Tabellen 1 bis 60 aufgeführt:

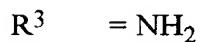
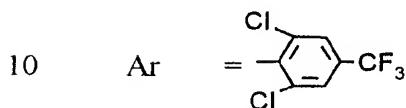
Tabelle 1



5

Verbindungen der Tabelle 1 entsprechen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher



n = die Zahl 0

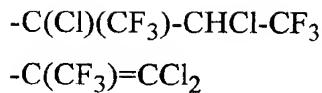
15

R² = wie im folgenden aufgelistet:

R²

-CF₃
-CF₂-CH₃
-CF₃-CHF₂
-CF₂-CHFCI
-CH₂-CF₃
-CH₂-CF₂Cl
-CH₂-CF₂-CHF₂

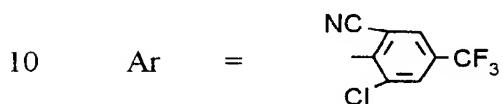
20
25 -CF₂-CFCl-CF₃,
-C(Cl)(CF₃)-CF₂Cl

Tabelle 2

5

Tabelle 2 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher



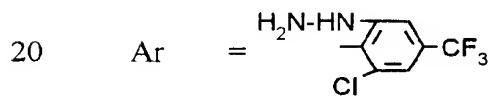
R², R³ und n = wie in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 3

15

Tabelle 3 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher



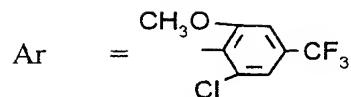
R², R³ und n = wie in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 4

25

Tabelle 4 enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher



R², R³ und n = wie in Tabelle 1 aufgelistet.

5 Tabellen 5 bis 8

Tabellen 5 bis 8 enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher

10



Ar, R² und n = wie in den Tabellen 1 bis 4 aufgelistet.

Tabellen 9 bis 12

15

Tabellen 9 bis 12 enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher

20



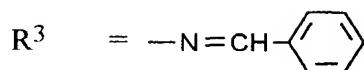
Ar, R² und n = wie in den Tabellen 1 bis 4 aufgelistet.

Tabellen 13 bis 16

25

Tabellen 13 bis 16 enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher



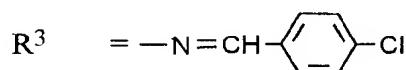
Ar, R² und n = wie in den Tabellen 1 bis 4 aufgelistet.

5 Tabellen 17 bis 20

Tabellen 17 bis 20 enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher

10



Ar, R² und n = wie in den Tabellen 1 bis 4 aufgelistet.

Tabellen 21 bis 40

15

Tabellen 21 bis 40 enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher

20 n = die Zahl 1

Ar, R² und R³ = wie in den Tabellen 1 bis 20 aufgelistet.

Tabellen 41 bis 60

25

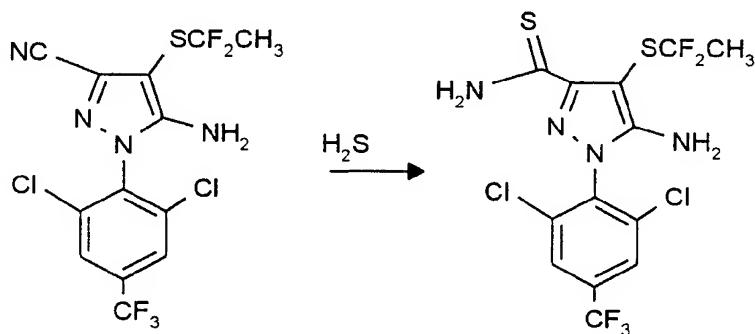
Tabellen 41 bis 60 enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel (IB),

in welcher

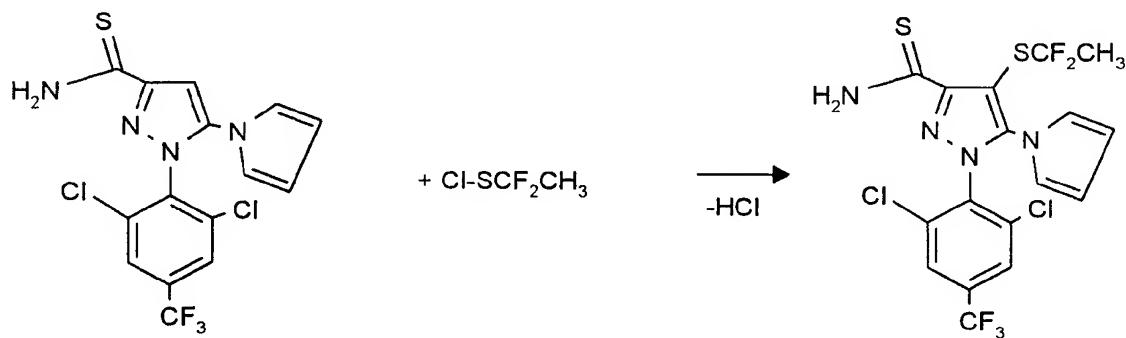
30 n = die Zahl 2

Ar, R² und R³ = wie in den Tabellen 1 bis 20 aufgelistet.

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-3-cyano-4-(1,1-difluorethylthio)-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-thiocarbamoyl-5-(pyrrol-1-yl)-pyrazol und 1,1-Difluorethylsulfensäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

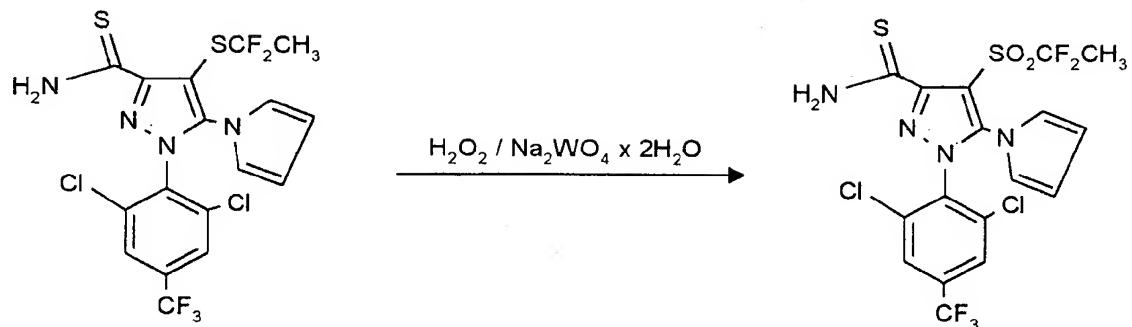


15

Verwendet man beispielsweise 5-(Pyrrol-1-yl)-3-thiocarbamoyl-4-(1,1-difluorethylthio)-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

20

16



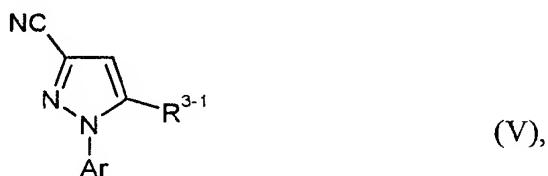
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-Cyanopyrazol-Derivate der Formel (II) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 295 117 und EP-A 0 659 745) und/oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (III) sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

10

Die Verbindungen der Formel (III) können erhalten werden, indem man 2-Cyanopyrazole der Formel (V)



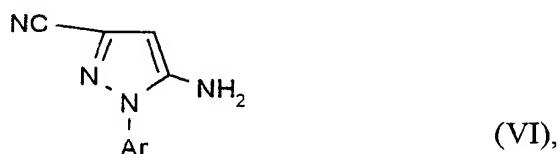
15

in welcher

Ar und R³⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die 3-Cyanopyrazole der Formel (V) sind bekannt und/oder können in bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man z.B. die entsprechenden 5-Amino-3-cyano-pyrazole der Formel (VI)



5

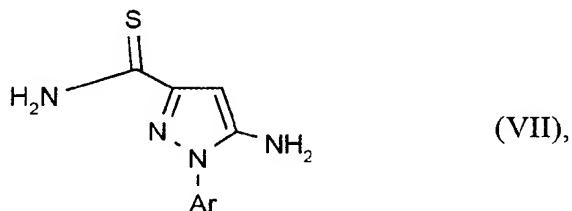
in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

10 in üblicher Art und Weise an der Aminogruppe derivatisiert (vgl. z.B. EP-A 0 659 745).

Die Verbindungen der Formel (III) können auch erhalten werden, indem man 5-Amino-3-thiocarbamoylpyrazole der Formel (VII)

15



in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

20

in üblicher Art und Weise an der Aminogruppe derivatisiert (vgl. z.B. EP-A 0 659 745).

25 Die 5-Amino-3-thiocarbamoylpyrazole der Formel (VII) sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Sie werden erhalten, indem man 5-Amino-3-cyanopyrazole der Formel (VI) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

5

Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfenylhalogenide der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

10 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenechlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und
20 o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z.B. Dimethyl-formamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylenesulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

25 Als Reaktionshilfsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Basen eingesetzt werden. Vorzugsweise infrage kommen basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-diisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en

(DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO). Es ist auch möglich, ein im Überschuß eingesetztes Reaktionshilfsmittel als Verdünnungsmittel zu verwenden.

5 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck zu arbeiten.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) wird der Schwefelwasserstoff in der Regel im Überschuß eingesetzt. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart einer basischen Stickstoffverbindung durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

20 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie
25 Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethyl-ether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Säuren, wie beispielsweise Essigsäure.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide,

20

wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate oder Hydrogen-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogen-carbonat sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethyl-aminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabi-cycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen 10 zwischen 0°C und +50°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol in an 4-Stellung substituiertem 1-Arylpyrazol der Formel (III) im allgemeinen 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Sulfenylhalogenid der Formel (IV) und gegebenenfalls 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. 15 Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. 20 Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoësäure, p-Nitroperbenzoësäure oder Luftsauerstoff.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid. 30

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate oder -carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen gebräuchlichen Metallsalz-Katalysatoren infrage. Beispielhaft genannt seien Ammoniummolybdat und Natriumwolframat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +70°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +50°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgt nach üblichen Verfahren.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütotoxicität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

22

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

5

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

10 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

15 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
Leucophaea maderae, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*,
Locusta migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

20 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*,
Linognathus spp.

25 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

30 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*,
Piesma quadrata, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*,
Trialeurodes vaporariorum, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*,

Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp.,
10 Bucculatrix thurberiella, Phyllocoptis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpcapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,
15 Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clytia ambigua, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,
30 Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia

spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

5

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

10 Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptuta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

15

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hohe insektizide Wirksamkeit mit teilweise wurzelsystemischen Eigenschaften aus.

25

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Meerrettichblattkäferlarven (*Phaedon cochlaeriae*), die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*), die grüne Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*), die Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*), die Pfirsichblattläuse (*Mycus persicae*) oder die Larven des Gurkenkäfers (*Diabrotica bateata*) einsetzen.

30

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche

Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen
5 der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole,
10 wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylmethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
15

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

20 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
25
30

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

25 Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-DichloroN-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxy-phenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

5 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

10 Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,

Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

15 Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxy, Furmecyclox,

20 Guazatine,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,

25 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxy, Metconazol, 30 Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

5 Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,

Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

10

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

15

Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram

20

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrappyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

25

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

30

Abamectin, AC 303 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

5 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

10 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

15 Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos,

20 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

25 Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

30 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroat, Phorat, Phosalon, Phosmet,
Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,
5 Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,
Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

10 RH 5992,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

15 Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos,
Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenoxy, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon,
Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron,
Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

20

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

30

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

5 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

15 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

20 Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

25 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

30 Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

5 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

10 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

15 Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypolectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

20 Beispielsweise zeigen sie eine gute Wirkung gegen Fliegen (*Musca domestica*), entwicklungshemmende Wirkung gegen Fliegenlarven von *Lucilla cuprina* sowie eine gute Wirkung gegen Schaben (*Periplaneta americana*) und gegen Zecken (*Boophilus microplus*), auch in Form einer Hemmung der Eiablage.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und 30 Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, 5 von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Haltern, Markierungs vorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), 15 die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

25 Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis; Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas tagnus, Urocerus augur

5 Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

10

Borstenschwänze, wie Lepisma saccarina.

15

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

20

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und- türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

30

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-

Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfundungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 5 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge 10 kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

20 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

25 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, 30 Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Mono-
5 chlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls 10 eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

15 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches auch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur 20 Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze 25 und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende 30 Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunsthars kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung 10 Alkydharze mit einem Ölgelhalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer 15 Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie 20 Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

25 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-30 chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

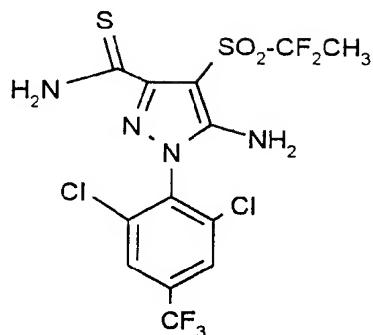
- 5 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der Wo 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyriphos, 10 Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamid, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on genannt.
15

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



5

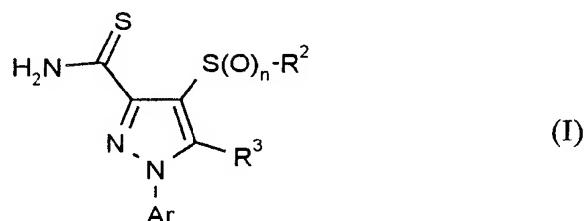
11 g (0,024 Mol) 5-Amino-3-cyano-4-(1,1-difluorethylsulfonyl)-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 80 ml Pyridin und 10 ml Triethylamin gelöst. Danach wird bei Raumtemperatur ca. 3 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Reaktionslösung wird anschließend mit Wasser versetzt und mehrmals mit Di-chlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eingeengt, der ölige Rückstand in Diethyl-ether verrührt und abgesaugt.

10

Man erhält 8 g (68 % der Theorie) 5-Amino-4-(1,1-difluorethylsulfonyl)-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-thiocarbamoyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 228-29°C.

15

Analog Beispiel 1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle A angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

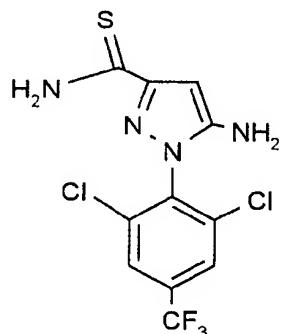
Tabelle A

5

Bsp.-Nr.	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	Fp (°C)
2	-S-CF ₂ CH ₃	NH ₂		101
3	-S-CH ₂ CF ₂ CF ₃	NH ₂		196
4	-SO-CF ₃	NH ₂		203
5	-SO-CF ₂ CH ₃	NH ₂		200

Herstellung der neuen Ausgangsprodukte der Formel (VII)

Beispiel (VII-1)



5

3,8 (0,012 Mol) 5-Amino-3-Cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 50 ml Pyridin und 5 ml Triethylamin gelöst. Danach wird bei Raumtemperatur ca. 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, anschließend wird noch 10 Minuten bei 50°C nachgerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingeengt, der verbleibende Rückstand mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Man extrahiert mehrmals mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten Dichlormethan-Phasen über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein.

10

Man erhält 3,4 g (81 % der Theorie) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-thiocarbamoyl-pyrazol.

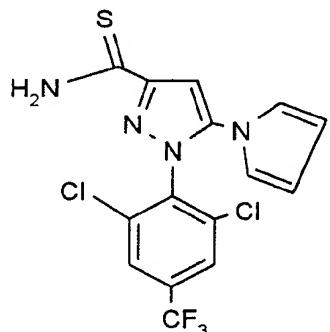
15

¹H-NMR (in DMSO mit TMS als innerem Standard; δ in ppm):

9,49 (1H); 9,08 (1H); 8,21 (2H); 5,96 (1H); 5,69 (2H).

Herstellung der neuen Ausgangsprodukte der Formel (III)

Beispiel (III-1)



5

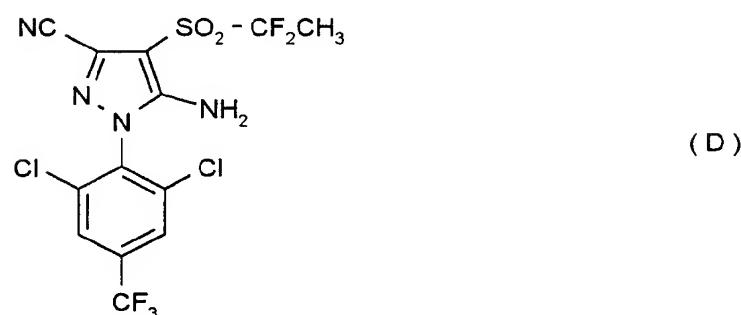
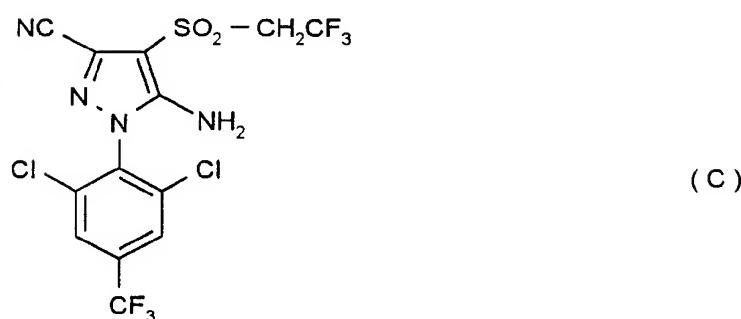
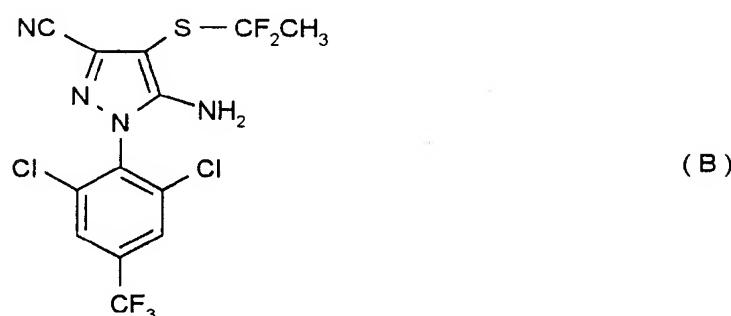
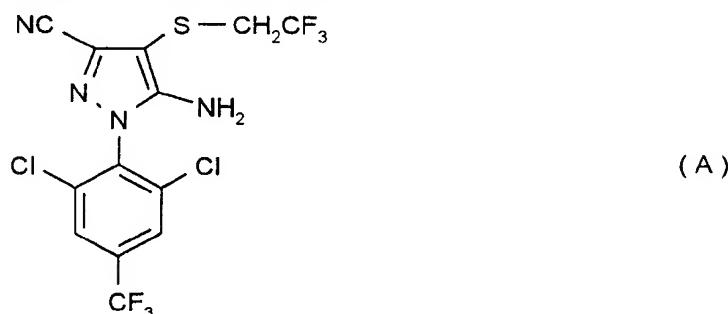
Beispiel (III-1) wird, ausgehend von 3-Cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-(pyrrol-1-yl)-pyrazol, analog Beispiel (VII-1) erhalten.

¹H-NMR (in DMSO mit TMS als innerem Standard; δ in ppm):

10 9,95 (1H); 9,58 (1H); 8,30 (2H); 7,19 (1H); 6,20 (2H); 6,13 (2H).

Anwendungsbeispiele

In nachfolgenden Anwendungsbeispielen werden nachstehend aufgeführte Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:



Beispiel A**Phaedon-Larven-Test**

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen 10 Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,00001 % z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 2 eine Abtötung von 100 % jeweils nach 3 Tagen, während die bekannte Verbindung (A) lediglich 25 % Abtötung zeigte.

Beispiel B**Plutella-Test**

5	Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylfomamid
	Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen 10 Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,0001 % z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 1 eine Abtötung von 75 % und die Verbindung des Herstellungsbeispiels 2 eine Abtötung von 100 % jeweils nach 3 Tagen, während die bekannte Verbindung (A) lediglich 15 % Abtötung zeigte.

Beispiel C**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 2 und 4 eine Abtötung von 100 % jeweils nach 7 Tagen, während die bekannten Verbindungen (B) lediglich 10 % und (C) keine Abtötung zeigten.

Beispiel D**Nephotettix-Test**

- 5 Lösungsmittel: 20 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % z.B. die Verbindung der Herstellungsbeispiele 2 und 4 eine Abtötung von 100 % und die Verbindung des Herstellungsbeispiels 5 eine Abtötung von 80 % jeweils nach 6 Tagen, während die bekannten Verbindungen (A) lediglich 10 % und (D) keine Abtötung zeigten.

Beispiel E**Myzus-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen 10 Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % z.B. die Verbindungen folgender Herstellungsbeispiele folgende Abtötungen:

25 1 = 80 %; 2 = 98 % und 4 = 100 %; jeweils nach 6 Tagen, während die bekannten Verbindungen (C) lediglich 50 % und (B) keine Wirkung zeigten.

Beispiel F**Grenzkonzentrationstest / Bodeninsekten**

5 Testinsekt: **Diabrotica balteata - Larven im Boden**
Lösungsmittel: 4 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Ge-
wichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene
Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte
Konzentration. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffes in der Zubereitung
praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volu-
meneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in
15 0,5 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20 Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner gelegt. Nach 1
Tag werden die Testinsekten in den behandelten Boden gesetzt. Nach weiteren 7 Ta-
gen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffes durch Auszählen der toten und lebenden
Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten
abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie
bei der unbehandelten Kontrolle.

25 Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von
0,002 % z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 2, 4 und 5 eine Abtötung
von 100 %.

Beispiel G**Grenzkonzentrationstest / Wurzelsystemische Wirkung**

- 5 Testinsekt: **Phaedon cochleariae-Larven**
Lösungsmittel: 4 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

20 Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen die Blätter mit den obengenannten Testieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle Testiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

25 Bei diesem Test bewirkten bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,002 % z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 4 und 5 eine Abtötung von 100 %.

Beispiel H**Test mit Fliegen (*Musca domestica*)**

5 Testtiere: adulte *Musca domestica*, Stamm Reichswald (OP, SP, Carbamatesistent)

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

10 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

15 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierschalen (φ 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 25 Testtiere in die Petrischale überführt und abgedeckt.

20 Nach 1, 3, 5 und 24 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Fliegen abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Fliegen abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 2, 4 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel I**Test mit Fliegenlarven / Entwicklungshemmende Wirkung**

5 Testtiere: Alle larvalen Stadien von *Lucilia cuprina* (OP-resistant)
 [Puppen und Adulte (ohne Kontakt zum Wirkstoff)]

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

10 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

15 30 - 50 Larven je Konzentration werden auf in Glasröhrchen befindliches Pferdefleisch (1 cm^3) gebracht, auf welches $500 \mu\text{l}$ der zu testenden Verdünnung pipettiert werden. Die Glasröhrchen werden in Kunststoffbecher gestellt, deren Boden mit Seesand bedeckt ist, und im klimatisierten Raum ($26^\circ\text{C} \pm 1,5^\circ\text{C}$, 70 % rel. Feuchte $\pm 10\%$) aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 24 Stunden und 48 Stunden (larvizide Wirkung). Nach dem Auswandern der Larven (ca. 72 Stunden) werden die Glasröhrchen entfernt und gelochte Kunststoffdeckel auf die Becher gesetzt. Nach $1\frac{1}{2}$ -facher Entwicklungsdauer (Schlupf der Kontrollfliegen) werden die geschlüpften Fliegen und die Puppen/Puppenhüllen ausgezählt.

25 Als Kriterium für die Wirkung gilt der Eintritt des Todes bei den behandelten Larven nach 48 Stunden (larvizider Effekt), bzw. die Hemmung des Adultenschlupfes aus den Puppen bzw. die Hemmung der Puppenbildung. Als Kriterium für die in-vitro-Wirkung einer Substanz gilt die Hemmung der Flohentwicklung, bzw. ein Entwicklungsstillstand vor dem Adulten-Stadium. Dabei bedeutet 100 % larvizide Wirkung, daß nach 48 Stunden alle Larven abgestorben sind. 100 % entwicklungsinhibitorische Wirkung bedeutet, daß keine adulte Fliegen geschlüpft sind.

53

Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 2, 4 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel J**Test mit Boophilus microplus resistent/SP-resistenter Parkhurst-Stamm**

5 Testtiere: adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

15 10 adulte Boophilus microplus res. werden in die zu testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.

20 Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zecken abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zecken abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 2, 4 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel K**Test mit Boophilus microplus resistant/SP-resistenter Parkhurst-Stamm**

5 Testtiere: Adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

10 20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen in dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkung wird über die Hemmung der Eiablage bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß keine Zecke gelegt hat.

15 Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 3, 4 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg/Tier eine 100 %-ige Wirkung.

Beispiel L**Schabentest**

5 Testtiere: Periplaneta americana

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

10 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

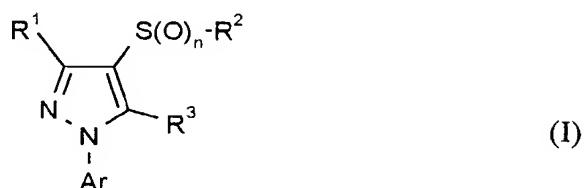
15 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierscheiben (ϕ 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 5 Testtiere Periplaneta americana überführt und abgedeckt.

20 Nach 3 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Schaben abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Schaben abgetötet wurden.

In diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine 100 %-ige Wirkung.

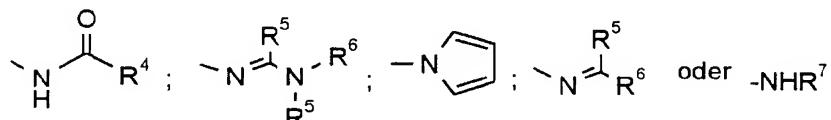
Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher

R¹ für H₂N-CS- steht,10 R² für Halogenalkyl, Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl steht,R³ für Wasserstoff, Amino oder für eine der folgenden Gruppierungen steht:

15

wobei

20 R⁴ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl steht,25 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, und

58

R^7 für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Formyl, Alkylcarbonyl,
Halogenalkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht;

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht und

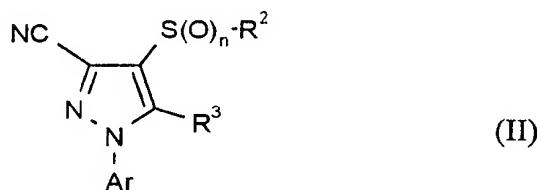
5

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch
1, dadurch gekennzeichnet, daß man

10

a) 3-Cyanopyrazol-Derivate der Formel (II)



in welcher

15

Ar, R^2 , R^3 und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

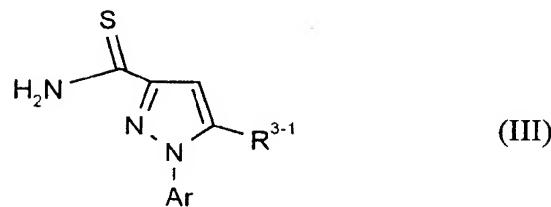
20

mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reak-
tionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels umsetzt;

oder

b) 3-Thiocarbamoylpyrazol-Derivate der Formel (III)

25

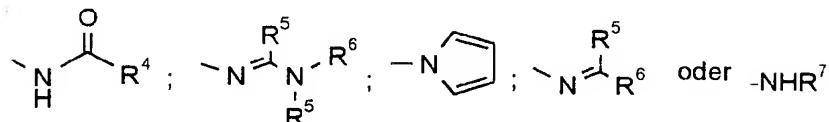


in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

5

R^{3-1} für eine der folgenden Gruppierungen steht:



10

wobei

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfenylhalogeniden der Formel (IV)

15

Hal-S-R² (IV)

in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

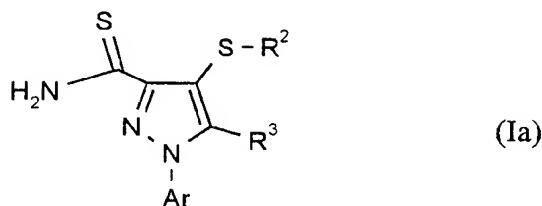
20

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;

oder

- 5 c) die gemäß den Verfahren (a) oder (b) erhältlichen 2-Thiocarbamoyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ia)



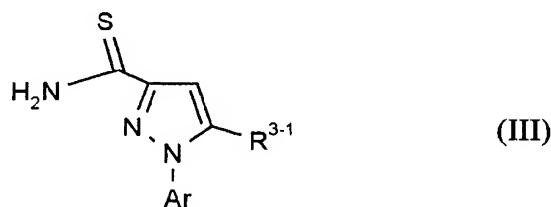
in welcher

10 Ar, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

15

3. Verbindungen der Formel (III)

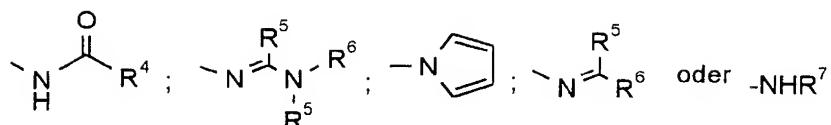


in welcher

20

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

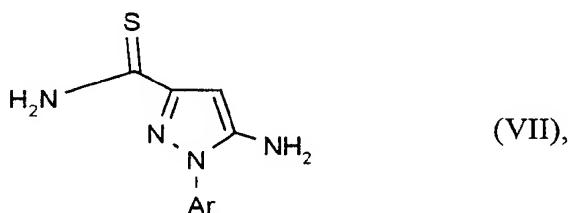
R³⁻¹ für eine der folgenden Gruppierungen steht:



wobei

5 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

4. Verbindungen der Formel (VII)



10 in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 15 6. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 20 7. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

62

9. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D231/44 C07D403/04 C07D231/38 A01N43/56 C07D231/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 25401 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 22 August 1996 see the whole document -----	1-9
A	EP 0 418 016 A (RHONE-POULENC AGRICULTURE) 20 March 1991 see the whole document -----	1-9
P, X	US 5 629 335 A (DAVID T. MANNING ET AL) 13 May 1997 see the whole document -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

5

Date of the actual completion of the international search

8 April 1998

Date of mailing of the international search report

16/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int.	International Application No
	PCT/EP 97/06503

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9625401 A	22-08-96	AU 4788796 A		04-09-96
		EP 0809633 A		03-12-97
		US 5637607 A		10-06-97

EP 418016 A	20-03-91	AT 122038 T		15-05-95
		AU 649230 B		19-05-94
		AU 6231290 A		14-03-91
		CA 2024955 A		12-03-91
		CN 1053233 A		24-07-91
		CZ 9004387 A		16-11-94
		DE 69019094 D		08-06-95
		DE 69019094 T		28-09-95
		ES 2071777 T		01-07-95
		IE 67046 B		21-02-96
		JP 3118369 A		20-05-91
		MX 22239 A		01-11-93
		OA 9550 A		31-01-93
		PL 163642 B		29-04-94
		PT 95282 A,B		22-05-91

US 5629335 A	13-05-97	US 5691333 A		25-11-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
 PCT/EP 97/06503

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07D231/44 C07D403/04 C07D231/38 A01N43/56 C07D231/18					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07D A01N					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 25401 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 22.August 1996 siehe das ganze Dokument ---				1-9
A	EP 0 418 016 A (RHONE-POULENC AGRICULTURE) 20.März 1991 siehe das ganze Dokument ---				1-9
P, X	US 5 629 335 A (DAVID T. MANNING ET AL) 13.Mai 1997 siehe das ganze Dokument -----				1-9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist					
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
5	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
	8.April 1998		16/04/1998		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Luyten, H		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9625401 A	22-08-96	AU	4788796 A		04-09-96
		EP	0809633 A		03-12-97
		US	5637607 A		10-06-97

EP 418016 A	20-03-91	AT	122038 T		15-05-95
		AU	649230 B		19-05-94
		AU	6231290 A		14-03-91
		CA	2024955 A		12-03-91
		CN	1053233 A		24-07-91
		CZ	9004387 A		16-11-94
		DE	69019094 D		08-06-95
		DE	69019094 T		28-09-95
		ES	2071777 T		01-07-95
		IE	67046 B		21-02-96
		JP	3118369 A		20-05-91
		MX	22239 A		01-11-93
		OA	9550 A		31-01-93
		PL	163642 B		29-04-94
		PT	95282 A, B		22-05-91

US 5629335 A	13-05-97	US	5691333 A		25-11-97
